

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-171921

(43)Date of publication of application : 09.07.1993

(51)Int.Cl.

F01N 3/08
B01D 53/34
B01D 53/36
B01D 53/36
B01J 29/28
F01N 3/10

(21)Application number : 03-338588

(71)Applicant : MAZDA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 20.12.1991

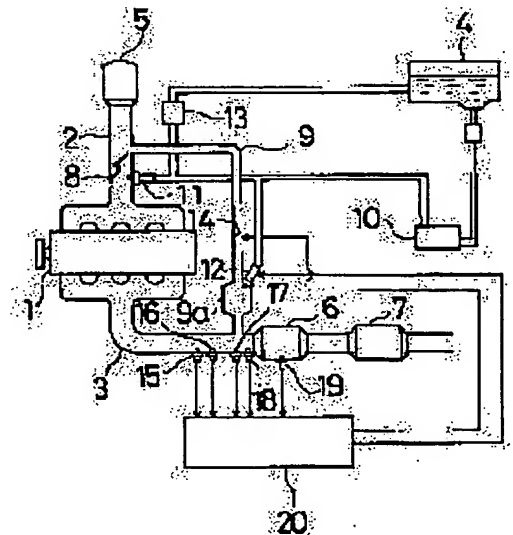
(72)Inventor : IWAKUNI HIDEJI
KOMATSU KAZUYA
WATANABE YASUTO
TAKEMOTO TAKASHI

(54) EXHAUST GAS PURIFYING DEVICE

(57)Abstract:

PURPOSE: To effectively increase an NO_x purifying ratio when an HC quantity in exhaust gas is small.

CONSTITUTION: Catalyst 6 comprising metal-including silicate carrying transition metal is provided in an exhaust passage 3, a means 12 to supply HC to the catalyst 6 is provided, and HC is supplied to the catalyst 6 by actuating the HC supplying means when a ratio of HC/NO_x in exhaust gas is a specified value or less and simultaneously when a temperature of exhaust gas or the catalyst 6 is a specified value or more.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]	21.09.1998
[Date of sending the examiner's decision of rejection]	
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]	abandonment
[Date of final disposal for application]	20.10.2000
[Patent number]	
[Date of registration]	
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]	

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-171921

(43)公開日 平成5年(1993)7月9日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
F 0 1 N 3/08	B	7910-3G		
B 0 1 D 53/34	1 2 9 E	6953-4D		
53/36	1 0 1 A	9042-4D		
	1 0 2 B	9042-4D		
B 0 1 J 29/28	A	7038-4G		

審査請求 未請求 請求項の数5(全7頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平3-338588
(22)出願日 平成3年(1991)12月20日

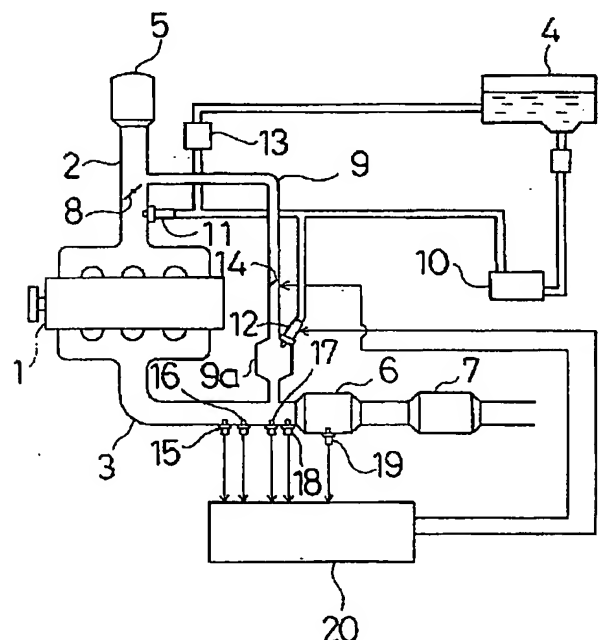
(71)出願人 000003137
マツダ株式会社
広島県安芸郡府中町新地3番1号
(72)発明者 岩国 秀治
広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ
株式会社内
(72)発明者 小松 一也
広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ
株式会社内
(72)発明者 渡辺 康人
広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ
株式会社内
(74)代理人 弁理士 前田 弘 (外2名)
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 排気ガス浄化装置

(57)【要約】

【目的】排気ガス中のHC量が少ないときのNO_x浄化率を効率良く高める。

【構成】金属含有シリケートに遷移金属が担持されてなる触媒6を排気通路3に設けるとともに、この触媒6にHCを供給する手段12を設け、排気ガス中のHC/NO_x比が所定値以下のときであって且つ排気ガス又は触媒6の温度が所定値以上のときに、上記HC供給手段12を作動させて触媒6にHCを供給する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】金属含有シリケートに遷移金属が担持され
てなり、NO_xを含有する排気ガスを浄化する触媒と、
上記触媒にHCを供給するためのHC供給手段と、
上記排気ガス中のHCとNO_xとの成分比を検出する成分
比検出手段と、

上記排気ガス若しくは触媒の温度を検出する温度検出手
段と、

上記成分比検出手段によって検出されるHC/NO_x比
と上記温度検出手段によって検出される温度とに基づ
き、上記HC/NO_x比が所定値以下のときであって且
つ上記温度が所定値以上のときに、上記HC供給手段を
作動させる制御手段とを備えていること特徴とする排気
ガス浄化装置。

【請求項2】金属含有シリケートに遷移金属が担持され
てなり、NO_xを含有する排気ガスを浄化する触媒と、
上記触媒にO₂を供給するためのO₂供給手段と、
上記排気ガス中のHCとNO_xとの成分比を検出する成分
比検出手段と、

上記排気ガス若しくは触媒の温度を検出する温度検出手
段と、

上記成分比検出手段によって検出されるHC/NO_x比
と上記温度検出手段によって検出される温度とに基づ
き、上記HC/NO_x比が所定値以下のときであって且
つ上記温度が所定値以下のときに、上記O₂供給手段を
作動させる制御手段とを備えていること特徴とする排気
ガス浄化装置。

【請求項3】上記触媒にO₂を供給するためのO₂供給
手段を備え、

上記制御手段は、上記成分比検出手段によって検出さ
れるHC/NO_x比と上記温度検出手段によって検出さ
れる温度とに基づき、上記HC/NO_x比が所定値以下の
ときであって且つ上記温度が所定値以上のときには、上
記HC供給手段を作動させ、上記HC/NO_x比が所定
値以下のときであって且つ上記温度が所定値以下のとき
には、上記O₂供給手段を作動させる請求項1に記載の
排気ガス浄化装置。

【請求項4】上記触媒は、ゼオライトにCuがイオン交
換によって担持されてなり、上記制御手段がHC供給手
段を作動させる温度条件は排気ガス温度が400℃以上
のときである請求項1に記載の排気ガス浄化装置。

【請求項5】上記触媒は、ゼオライトにCuがイオン交
換によって担持されてなり、上記制御手段がO₂供給手
段を作動させる温度条件は排気ガス温度が400℃以下
のときである請求項2に記載の排気ガス浄化装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、排気ガス浄化装置に関
する。

【0002】

【従来の技術】エンジンの排気ガス浄化用触媒として、
CO（一酸化炭素）及びHC（炭化水素）の酸化と、NO_x
（窒素酸化物）の還元とを同時に行なう三元触媒が
一般に知られている。この三元触媒は、例えばγ-アル
ミナにPt（白金）及びRh（ロジウム）を担持させて
なるもので、エンジンの空燃比（A/F）を理論空燃比
14.7付近に制御したときに、高い浄化効率が得られ
る。

【0003】これに対して、上記空燃比を高くしてエン
ジンの低燃費化を図るという要望があり、そのために、
希薄燃焼方式のエンジンが開発されている。すなわち、
このエンジンは、混合気の霧化の改善等を図って希薄混
合気であっても安定な燃焼を実現できるようにしたもの
であり、エンジン温度が低い時には空燃比を理論空燃比
付近に設定し、エンジン温度が上昇して混合気の燃焼安
定性が高くなってから、空燃比が希薄（リーン）側に切
換えて設定されるのが通常である。その場合、排気ガス
は酸素過剰となるため、上記三元触媒では、COやHC
は酸化浄化することができても、NO_xの還元浄化がで
きなくなる。

【0004】そこで、近年は、遷移金属をイオン交換担
持させてなるゼオライト（アルミノ珪酸塩）系のNO_x
浄化触媒の研究が進められている。この触媒の場合、リ
ーン雰囲気においても、NO_xを直接、あるいは共存す
る還元剤（例えば、CO、HC等）により、N₂とO₂
とに接触分解させることができる。

【0005】しかし、上記NO_x浄化触媒の場合、排気
ガス中のHC量が少ないときのNO_xの浄化率が低いと
いう問題がある。これに対して、排気ガス中にHCを補
給することが考えられる（特開昭63-283727号
公報参照）。

【0006】

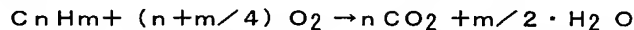
【発明が解決しようとする課題】しかし、NO_xの浄化
のために必要以上にHCを使用することは、燃料消費率
の低減の観点から好ましくない。すなわ、本発明の課題
は、排気ガス中のHC量が少ないときのNO_x浄化率を
効率良く高めることにある。

【0007】

【課題を解決するための手段及びその作用】上記NO_x
浄化率の低下の問題につき、本発明者が検討したとこ
ろ、まず、HC/NO_x比とNO_x浄化率の関係につい
て、図9に示す結果が得られたものである。そして、上
記NO_x浄化率の低下は、排気ガス若しくは触媒の温度
が低い場合にはそれほどでもなく、同温度が高い場合に
顕著になるため、同温度が高いときに触媒にHCを補給
すればよいこと、また、同温度が低い場合には、触媒に
酸素を補給するとNO_x浄化率の向上が図れることを見
出したものである。

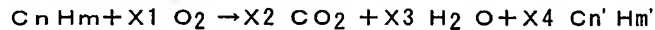
【0008】すなわち、上記課題を解決する第1の手段
は、金属含有シリケートに遷移金属が担持されてなり、

NO_xを含有する排気ガスを浄化する触媒と、上記触媒にHCを供給するためのHC供給手段と、上記排気ガス中のHCとNO_xとの成分比を検出する成分比検出手段と、上記排気ガス若しくは触媒の温度を検出する温度検出手段と、上記成分比検出手段によって検出されるHC/NO_x比と上記温度検出手段によって検出される温度とに基づき、上記HC/NO_x比が所定値以下のときであって且つ上記温度が所定値以上のときに、上記HC供給手段を作動させる制御手段とを備えていること特徴とする排気ガス浄化装置である。



これは、HCの完全燃焼反応であり、それがため、HCがNO_xの分解反応における還元剤として十分に寄与せず、NO_xの浄化率が低下する。

【0011】これに対して、上記装置の場合、HC供給



すなわち、不完全燃焼によって中間物C_{n'}H_{m'}が生成し、これが排気ガス中のNO_xと反応するため、NO_x浄化率が高くなる、と考えられる。この場合、排気ガス温度若しくは触媒温度が低いときに上記HCの補給を行なっても、低温であるが故にこのHCの燃焼自体が円滑に行われず、効果は少ない。

【0013】ここで、金属含有シリケートに遷移金属が担持されてなる触媒について説明する。金属含有シリケートは、ミクロの細孔を有する結晶質の多孔体であり、この金属含有シリケートとしては、ゼオライト（アルミノシリケート）が好適である。もちろん、このゼオライトに代えて、他のシリケート、例えば、結晶の骨格を形成する金属として、AlとFe、Ce、Mn、Tb、Cu、B、Pなど他の金属（半金属）とを組み合わせるシリケートや、Alを含まない非アルミノシリケートも採用することができ、これらは耐熱性を得る上で有効である。また、耐熱性を向上せしめる観点からは、Na型よりもH型の方が好ましく、特にH型ゼオライトが好適である。上記ゼオライトとしては、ZSM-5が好適であるが、A型、X型、Y型等であってもよい。

【0014】上記金属含有シリケートに担持せしめる遷移金属としては、Cuが好適であるが、それ以外のCo、Cr、Ni、Fe、Mnなどでもよい。また、この遷移金属は、上記金属含有シリケートにイオン交換によって担持せしめることが好適であるが、含浸によって担持せしめてもよい。

【0015】また、上記触媒は、その使用にあたっては、ペレットタイプとすることができ、担体に担持せしめることもでき、その場合の担体としては、コーディライトが好適であり、また、他の無機多孔質体を用いることもできる。

【0016】上記触媒に供給するHCとしては、例えば自動車エンジンの場合には該エンジンの燃料（ガソリン）であってよく、また、C₃H₆やC₄H₁₀のような

【0009】このように、特定の条件において、HCを触媒に供給すると、触媒のNO_x浄化率の低下が少なくなるものである。その理由は、以下のように考えられる。すなわち、上記HC/NO_x比が所定値以下のとき、例えば、この比が1近傍にあるとき、あるいはそれ以下にあるというように、HC量が相対的に少ないときには、排気ガス若しくは触媒の温度が高くなると（例えば400℃以上になると）、次のようなHC燃焼反応を生じ易くなる。

【0010】

手段からHCが補給されるため、以下のように、HCの不完全燃焼反応が進行すると考えられる。

【0012】

他の炭化水素でもよい。

【0017】上記排気ガス中のHCとNO_xとの成分比を検出する成分比検出手段としては、空燃比センサ（O₂濃度センサ）を代用して、A/Fの値に基づいてHC/NO_x比が所定値以下か否かを判断することができる。また、自動車等のエンジンの場合には、エンジン回転数と吸気負圧とに基づいてA/Fを検出するようにすることもできる。もちろん、HC及びNO_xの各々の濃度をセンサでとらえてHC/NO_x比を求めるようにしてもよい。

【0018】また、上記課題を解決する第2の手段は、金属含有シリケートに遷移金属が担持されてなり、NO_xを含有する排気ガスを浄化する触媒と、上記触媒にO₂を供給するためのO₂供給手段と、上記排気ガス中のHCとNO_xとの成分比を検出する成分比検出手段と、上記排気ガス若しくは触媒の温度を検出する温度検出手段と、上記成分比検出手段によって検出されるHC/NO_x比と上記温度検出手段によって検出される温度とに基づき、上記HC/NO_x比が所定値以下のときであって且つ上記温度が所定値以下のときに、上記O₂供給手段を作動させる制御手段とを備えていること特徴とする排気ガス浄化装置である。

【0019】この第2の手段においても、上記特定条件でのO₂の補給によりNO_xの浄化率が向上する。これは、HC/NO_x比が所定値以下のときであって且つ上記排気ガス若しくは触媒の温度が所定値以下のときにO₂を補給するから、この補給によってHCの燃焼が促され、先の第1の手段の場合と同様の不完全燃焼による中間物が生成し、それがNO_xの浄化（還元）に寄与するためと考えられる。

【0020】この場合、排気ガス若しくは触媒の温度が高いときに上述の如きO₂の補給を行なってもNO_x浄化率の向上は望めない。それは、同温度が高いときは、本来的にHCの燃焼が進行し易いからである。つまり、

かかる状態にあるときに O_2 を供給すると、HCの燃焼がさらに促進されることになって、上述のHCの不完全燃焼を期待することはできず、また、HCの燃焼の促進によって触媒温度の過度上昇を招く懸念がある。

【0021】上記触媒に供給する O_2 としては、酸素そのものでもよいが、空気を用いてもよく、自動車エンジンの場合には吸気通路から排気通路に2次エアを導く方式が好適である。

【0022】以上の説明から明らかなように、上記HC/NOx比が所定値以下のときであって且つ上記排気ガス若しくは触媒の温度が所定値以上のときには、上記HC供給手段を作動させ、上記HC/NOx比が所定値以下のときであって且つ上記温度が所定値以下のときには、上記 O_2 供給手段を作動させることは、上述の本発明の課題を解決する好ましい第3の手段である。

【0023】

【発明の効果】従って、上記第1の手段によれば、HC/NOx比が所定値以下のときであって且つ排気ガス若しくは触媒の温度が所定値以上のときに、触媒にHCを別途供給するようにしたから、HCの効果的な供給によって、つまり、HC使用量を最少限に抑えながら、NOx浄化率を高めることができる。

【0024】また、第2の手段によれば、HC/NOx比が所定値以下のときであって且つ上記排気ガス若しくは触媒の温度が所定値以下のときに、触媒に O_2 を供給するようにしたから、触媒温度の過度上昇を招くことなく、NOx浄化率を高めることができる。

【0025】また、第3の手段によれば、HC/NOx比が所定値以下のときであって且つ上記排気ガス若しくは触媒の温度が所定値以上のときには、触媒にHCを供給し、上記HC/NOx比が所定値以下のときであって且つ上記温度が所定値以下のときには、触媒に O_2 を供給するようにしたから、上記温度が低いときから高いときわたる広い温度範囲でNOx浄化率を高めることができる。

【0026】さらに、ゼオライトにCuがイオン交換によって担持されてなる触媒を用い、排気ガス温度400℃を基準として、HCの供給あるいは O_2 の供給を行なうようにしたものによれば、NOx浄化率の向上を確実に図ることができる。

【0027】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。

一 排気ガス浄化装置の機械的構成一

図1には装置の機械的構成が記載されている。同図において、1はリーンバーン（希薄燃焼）エンジン、2は吸気通路、3は排気通路、4は燃料（ガソリン）タンク、5はエアクリーナである。上記排気通路3には排気ガス中のNOxを主として浄化するNOx浄化用触媒6が設けられ、さらに、その下流に酸化触媒7が設けられている。また、上記吸気通路2のスロットル弁8の上流部位

から排気通路3の上記NOx浄化用触媒6の直上流部位に2次エア通路9が延設されている。

【0028】上記燃料タンク4から延設された燃料供給通路は燃料ポンプ10の下流で分岐し、その一方が上記吸気通路2のスロットル弁8の下流部位に燃料を噴射する第1インジェクタ11に接続され、他方は上記2次エア通路9の途中に設けられたサージタンク9aに燃料を噴射する第2インジェクタ（HC供給手段）12に接続されている。上記燃料タンク4に燃料を戻すリターン通路にはプレッシャレギュレータ13が介設されている。

【0029】上記2次エア通路9にはサージタンク9aの上流部位に開閉弁（ O_2 供給手段）14が介設されている。上記排気通路3には、上記2次エア通路9の開口部よりも上流部位に第1温度センサ15と第1空燃比センサ16とが設けられ、上記開口部よりも下流部位に第2温度センサ17と第2空燃比センサ18とが設けられている。上記第1の各センサ15、16は、エンジン1から排出された排気ガス（HC及び O_2 の供給前）の温度、空燃比を検出するためのものであり、上記第2の各センサ17、18は、上記排気ガスにHC及び O_2 が供給された後の当該ガスの温度（触媒入口温度）、空燃比を検出するためのものである。また、NOx浄化用触媒6には該排気ガスの温度を検出する排気ガス温度センサ19が設けられている。

【0030】そうして、上記第2インジェクタ12と開閉弁14とは、上述の各センサ15～19の出力に基づいて、制御手段（CPU）20により作動が制御されるようになっている。

【0031】上記NOx浄化用触媒6は、ゼオライト（ZSM-5）にCuをイオン交換によって担持せしめたものである。また、上記酸化触媒はγ-アルミナに貴金属（Pt、Pd）を担持せしめたものである。

【0032】一制御例1一

上記制御手段20による上記第2インジェクタ12及び開閉弁14の制御の一例が図2に示されている。すなわち、同図において、領域①及び②（触媒入口温度350～450℃）では開閉弁14が開とされて単位時間に一定量の2次エアが供給され、領域②及び③（A/F=1.5～1.8、触媒入口温度400℃以上）では第2インジェクタ12がオンとされて単位時間に一定量の燃料（HC）が噴射される。

【0033】この場合、基本的には、各領域の制御の開始は上記第1のセンサ15、16からの出力に基づいて決定され、当該領域の制御は上記第1のセンサ15、16と上記第2のセンサ17、18とのいずれか一方の出力値が当該領域を外れることによって終了する。

【0034】また、上記2次エアの供給量は、排気ガス中の酸素濃度が10%以上に、好ましくは13%になる量とする。一方、上記燃料の供給量は、排気ガス中のHC濃度が2000ppmC以上に、好ましくは3000

ppmCになる量とする。

【0035】また、上記装置において、サージタンク9aは2次エアと燃料との混合器としての機能を呈する。

【0036】—制御例2—

上記制御手段20による上記第2インジェクタ12及び開閉弁14の別の制御例が図3に示されている。すなわち、同図において、領域①（触媒入口温度350～450℃）では開閉弁14が開とされて単位時間に一定量の2次エアが供給され、領域②（ $A/F=15\sim18$ 、触媒入口温度350℃以上）では第2インジェクタ12がオンとされるとともに、開閉弁14が開とされ、図4に示す添加量特性に従って燃料（HC）と酸素（2次エア）とが供給される。この場合、領域①における2次エア供給量は制御例1における2次エア供給量と同じである。また、図4において添加量10の酸素量は上記領域①の2次エア供給量と同じであり、添加量10の燃料量は制御例1の領域③の燃料量と同じである。

【0037】なお、制御例2における各領域の制御の開始及び終了の決定は制御例1と同様である。

【0038】— A/F と HC/NO_x との関係—

ここで、上記 A/F と HC/NO_x との関係について説明する。すなわち、図5に示すように、エンジン1からの排気ガスは、 A/F によって成分濃度が変動するものであり、 A/F と HC/NO_x との間には略一定の関係がある。そこで、本実施例では、 HC/NO_x を直接には検出せずに、上記 A/F を検出して HC/NO_x の検出に代えるものである。この場合、 $A/F=15\sim18$ においては、 $HC/NO_x=1.0\sim1.8$ 程度となる。

【0039】—浄化テスト—

図6は、上記制御例1及び制御例2による各浄化テストデータを無制御のものと比較して示すものである。この浄化テストにおいては次の組成の模擬排気ガスを用いた。すなわち、温度を変えて各々模擬排気ガスを触媒に通じ、無制御では酸素及び燃料の供給を別途行なうことなく NO_x 浄化率を調べ、制御例1及び制御例2ではそれぞれ温度に応じて酸素ないしは燃料を供給して NO_x 浄化率を調べたものである。HCは C_3H_6 である。

【0040】HC : 350ppm

NO_x : 260ppm

CO : 650ppm

CO_2 : 10%

O_2 : 6%

浄化テストの結果、制御例1、2ではいずれにおいても無制御のものに比べて NO_x 浄化率が高くなっている。特に、無制御のものでは触媒入口温度400℃を越えると NO_x 浄化率が急に低下しているのに対し、制御例1、2では400℃以降においても浄化率の低下は少なく、また、低温での活性の立ち上がりも急になってい

る。このことから、 HC/NO_x 比が低い排気ガスにおいては、低温での O_2 の供給と高温でのHCの供給が NO_x 浄化率の向上に大きく寄与するということがわかる。

【0041】—HC供給の効果について—

図7は上記模擬排気ガス組成での NO_x 浄化率と、同組成におけるHCのみを10倍の3500ppmにした模擬排気ガス組成での NO_x 浄化率とを調べ比較したものである。同図から、HCの供給が NO_x 浄化率の向上に有効であることが裏付けられる。

【0042】— O_2 供給の効果について—

図8は次の模擬排気ガス組成を基本として O_2 濃度を6%、12%、17%と3種類に変えて NO_x 浄化率を調べた結果を示す。

【0043】HC : 350ppm

NO_x : 1000ppm

CO : 650ppm

CO_2 : 10%

図8の結果から、 O_2 の供給が NO_x 浄化率の向上に有効であること、特に450℃以下において NO_x 浄化率の向上に良く寄与することが裏付けられる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例の排気ガス浄化装置の構成図

【図2】実施例の制御例1にかかる制御領域図

【図3】実施例の制御例2にかかる制御領域図

【図4】制御例2における酸素及び燃料の添加特性を示すグラフ図

【図5】空燃比とHC及び NO_x 排出量との関係を示すグラフ図

【図6】制御例1、制御例2及び無制御の各々における浄化テスト結果を示すグラフ図

【図7】HC量と NO_x 浄化率との関係を調べた結果を示すグラフ図

【図8】 O_2 量と NO_x 浄化率との関係を調べた結果を示すグラフ図

【図9】 HC/NO_x と NO_x 浄化率との関係を調べた結果を示すグラフ図

【符号の説明】

1 エンジン

2 吸気通路

3 排気通路

4 燃料タンク

6 NO_x 浄化用触媒

9 2次エア通路

12 インジェクタ（HC供給手段）

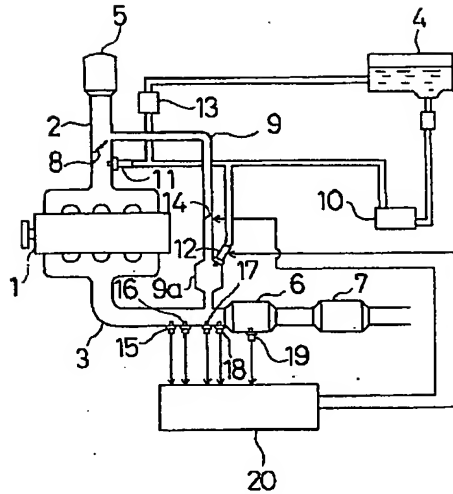
14 開閉弁（ O_2 供給手段）

15、17 温度センサ

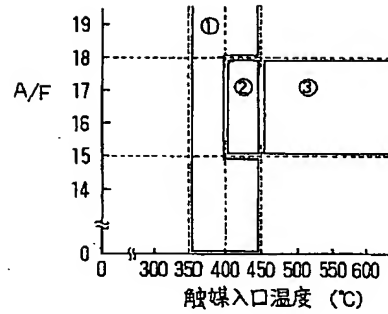
16、18 空燃比センサ（ HC/NO_x 比検出手段）

20 制御手段

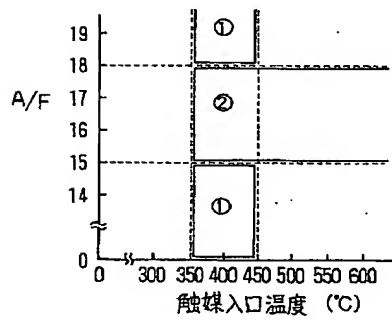
【図1】



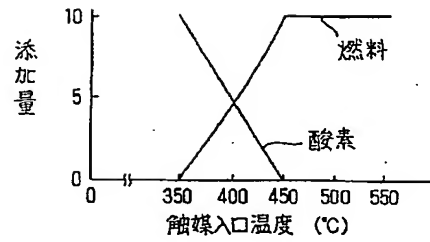
【図2】



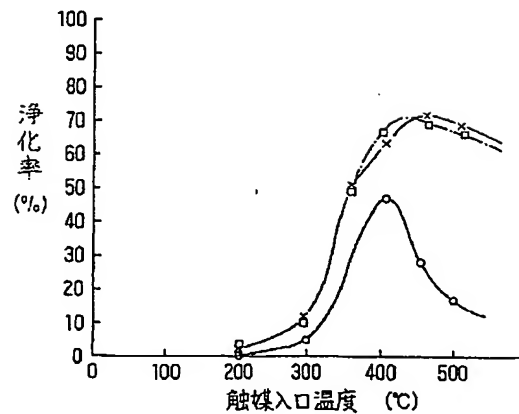
【図3】



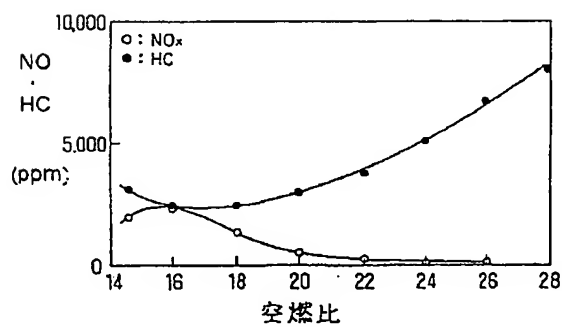
【図4】



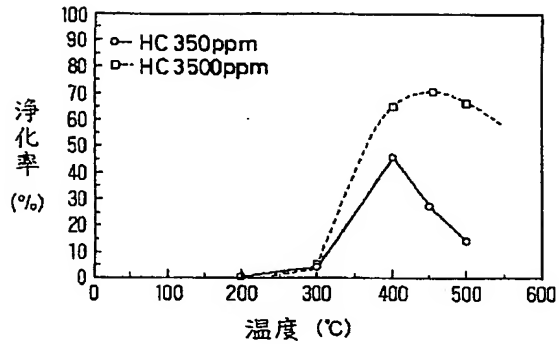
【図6】



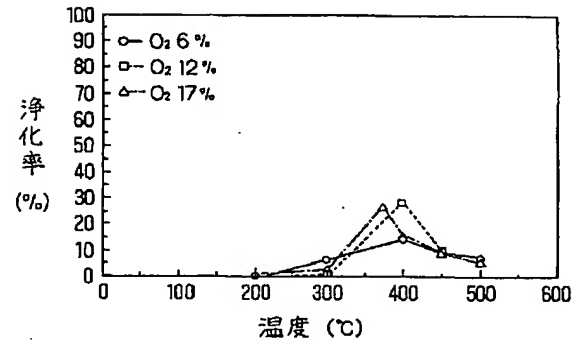
【図5】



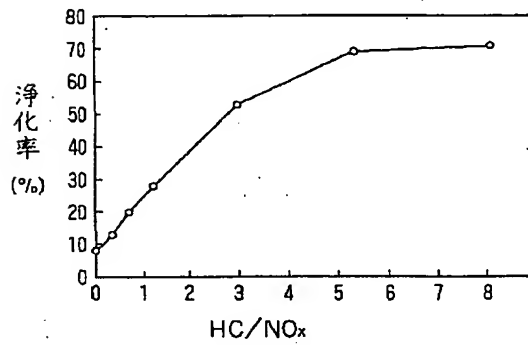
【図7】



【図8】



【図9】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 5

F 0 1 N 3/10

識別記号 庁内整理番号

A 7910-3G

F I

技術表示箇所

(72) 発明者 竹本 崇

広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ
株式会社内